

16. 4. 2004

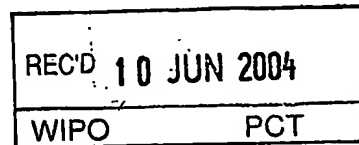
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 4月18日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-114635
[ST. 10/C]: [JP2003-114635]



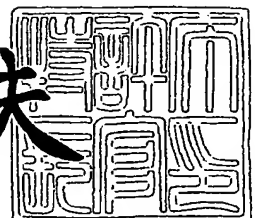
出 願 人
Applicant(s): 三菱重工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 A000201101

【提出日】 平成15年 4月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 1/00

【発明の名称】 炭酸ジメチルの製造方法及び製造装置

【請求項の数】 10

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社広島研究所内

 【氏名】 小林 一登

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社広島研究所内

 【氏名】 大空 弘幸

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社広島研究所内

 【氏名】 清木 義夫

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県三原市糸崎町 5 0 0 7 番地 三菱重工業株式会社プラント・交通システム事業センター内

 【氏名】 飯嶋 正樹

【特許出願人】

 【識別番号】 000006208

 【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100100952

【弁理士】

【氏名又は名称】 風間 鉄也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0001618

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭酸ジメチルの製造方法及び製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料炭化水素と水蒸気とを外部加熱方式の改質器に供給して水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを合成し、さらに該合成ガスを触媒上で反応させてメタノールを合成し、該メタノールに二酸化炭素を加えて炭酸ジメチルを製造する方法において、

前記改質器の反応管を加熱するための燃焼輻射部より排出される燃焼排ガス中の二酸化炭素を回収し、回収した該二酸化炭素の一部又は全部を前記原料炭化水素に混入してメタノールを合成し、前記二酸化炭素の残りの全部又は一部を前記合成したメタノールに加えて、炭酸ジメチルを合成することを特徴とする炭酸ジメチルの製造方法。

【請求項 2】 前記合成した合成ガスを部分酸化炉により部分酸化してから触媒上でメタノールを合成することを特徴とする請求項 1 記載の炭酸ジメチルの製造方法。

【請求項 3】 前記メタノール合成、及び／又は前記炭酸ジメチル合成に用いる二酸化炭素は、前記改質器の反応管を加熱するための燃焼輻射部より排出される燃焼排ガス中から回収した二酸化炭素、及び／又は系内のボイラーから排出される燃焼排ガスから回収した二酸化炭素であることを特徴とする請求項 1 若しくは請求項 2 記載の炭酸ジメチルの製造方法。

【請求項 4】 前記メタノール合成、及び／又は前記炭酸ジメチル合成に用いられる二酸化炭素は、前記改質器の反応管を加熱するための燃焼輻射部より排出される燃焼排ガス中から回収した二酸化炭素、及び／又は系外から送入された二酸化炭素であることを特徴とする請求項 1 若しくは請求項 2 記載の炭酸ジメチルの製造方法。

【請求項 5】 前記合成されたメタノールの一部が前記炭酸ジメチル合成に用いられ、一部はメタノールのまま残され、メタノールと炭酸ジメチルとが併産されることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の炭酸ジメチルの製造方法。

【請求項 6】 メタノールと炭酸ジメチルの生産比率を適宜変えて生産することを特徴とする請求項 5 記載の炭酸ジメチルの製造方法。

【請求項 7】 水蒸気改質用反応管と該反応管の周囲に配置された燃焼輻射部とを備え、原料炭化水素及び水蒸気を供給して一酸化炭素及び二酸化炭素を含む合成ガスを合成する外部加熱方式の改質器と、前記合成ガスを触媒上で反応させてメタノールを合成するメタノール合成手段と、合成されたメタノールに二酸化炭素を加えて炭酸ジメチルを製造する炭酸ジメチル製造手段とを具備する炭酸ジメチルの製造装置において、

前記改質器の燃焼輻射部より排出される燃焼排ガス中の二酸化炭素を回収する二酸化炭素回収装置と、回収した二酸化炭素の一部又は全部を前記原料炭化水素に混入してメタノールを合成に使用するための回収二酸化炭素の原料炭化水素への混入手段と、前記二酸化炭素の残りの全部又は一部を前記合成したメタノールに加えて炭酸ジメチルを合成するための回収二酸化炭素のメタノールへの混入手段とを具備することを特徴とする炭酸ジメチルの製造装置。

【請求項 8】 系内のボイラーから排出される燃焼排ガスから二酸化炭素を回収する二酸化炭素回収装置と、前記ボイラーから排出される燃焼排ガスから回収した二酸化炭素を、前記メタノール合成、及び／又は前記炭酸ジメチル合成に用いるために供給する二酸化炭素供給手段を更に具備することを特徴とする請求項 7 記載の炭酸ジメチルの製造装置。

【請求項 9】 系外から二酸化炭素を受け入れて前記メタノール合成手段、及び／又は前記炭酸ジメチル合成手段へ供給する二酸化炭素供給手段を更に具備することを特徴とする請求項 7 若しくは請求項 8 記載の炭酸ジメチルの製造装置。

【請求項 10】 前記メタノール合成手段は、メタノールを系外へ送出する系外送出手段と、メタノールを前記炭酸ジメチル合成手段へ送出する系内送出手段とを具備することを特徴とする請求項 7 乃至請求項 9 のいずれかに記載の炭酸ジメチルの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭酸ジメチルの製造方法及び製造装置に関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来、炭酸ジメチルは、例えば下記の従来法1、従来法2により製造されている。

（従来法1）

図5は、スチームリフォーマ方式を用いた従来法1を説明する図である。なお、図5中の各ライン等に記載された数値は、プラント内に導入あるいは受渡しされる炭素（C）数を示す。

まず、スチーム等を含む天然ガスをスチームリフォーマ1で吸熱反応を起こさせることにより水蒸気改質させて、CO、CO₂、H₂からなる合成ガスとし、これを原料としてメタノール合成装置2でメタノール（MeOH）を合成する。このとき、スチームリフォーマ1及び図示しないボイラーの燃焼排ガスから大量のCO₂が排出される。次に、合成したメタノールを炭酸ジメチル（DMC）合成場所に輸送して、このDMCに一酸化炭素（CO）及び酸素（O₂）を加えて、炭酸ジメチルを製造する。

【0003】

従来法1の場合、例えば炭素数300に相当する天然ガスを用いると、炭素数200に相当するCO、CO₂、H₂を含む合成ガスがメタノール合成に使用され、炭素数100に相当するCO₂がスチームリフォーマ1及びボイラーの燃焼排ガスとして排出され、これはメタノール合成系からの未反応のCO₂（炭素数10）と合わせて炭素数110のCO₂が排出される。また、別なDMC合成場所では、炭素数190のメタノールがCO、O₂とともにDMC合成に使用され、最終的に炭素数95×3のDMCが製造される。従来法1では、下記の反応によりメタノールからDMCが製造される。

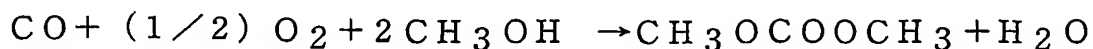
【0004】**（従来法2）**

図6は、スチームリフォーマ+部分酸化方式による従来法2を説明する図である。従来法2は、従来法1と比べ、メタノール合成装置2の上流側に部分酸化炉3を配置し、メタノールの合成に部分酸化炉3による部分酸化を行うことを特徴とする。

【0005】

また、従来、炭酸ジメチルの具体的な製造方法としては、例えば、アルカリ金属塩及びヨウ化メチルの存在下で、ジメチルエーテルと二酸化炭素を反応させることで炭酸ジメチルを製造することにより触媒の活性を損なわないようにした技術が知られている（特開平11-80096号公報）。

【0006】

【特許文献1】

特開平11-80096号公報（第2頁）

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

このように、従来法では、メタノールの製造に際しては、天然ガスを水蒸気改質に必要な熱量を外熱式バーナにより与えており、また図示しないボイラーの排ガスと合わせて、 CO_2 を大量に排出しており、環境の点で問題があった。また、メタノールとDMCは別別の場所で製造しているので、DMCの製造に際しては合成したメタノールを車等によりDMC製造場所に輸送しなければならず、作業性が劣るという問題があった。

【0008】

本発明はこうした事情を考慮してなされたもので、スチームリフォーマ及びボイラーの燃焼排気ガス中から二酸化炭素を回収し、その一部をスチームリフォーマの原料として用いてメタノール合成に供するとともに、他の二酸化炭素を生成メタノールの一部と反応させて炭酸ジメチルの合成を行うことにより、従来排出していた CO_2 をスチームリフォーマに戻すとともにDMCの製造に有効に利用し、メタノール及び／又はDMC製造のための装置を簡略化しえる炭酸ジメチルの製造方法及び製造装置を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本願第1の発明は、原料炭化水素と水蒸気とを外部加熱方式の改質器に供給して水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを合成し、さらに該合成ガスを触媒上で反応させてメタノールを合成し、該メタノールに二酸化炭素を加えて炭酸ジメチルを製造する方法において、前記改質器の反応管を加熱するための燃焼輻射部より排出される燃焼排ガスの中の二酸化炭素を回収し、回収した該二酸化炭素の一部又は全部を前記原料炭化水素に混入してメタノールを合成し、前記二酸化炭素の残りの全部又は一部を前記合成したメタノールに加えて、炭酸ジメチルを合成することを特徴とする炭酸ジメチルの製造方法である。

【0010】

本願第2の発明は、水蒸気改質用反応管と該反応管の周囲に配置された燃焼輻射部とを備え、原料炭化水素及び水蒸気を供給して一酸化炭素及び二酸化炭素を含む合成ガスを合成する外部加熱方式の改質器と、前記合成ガスを触媒上で反応させてメタノールを合成するメタノール合成手段と、合成されたメタノールに二酸化炭素を加えて炭酸ジメチルを製造する炭酸ジメチル製造手段とを具備する炭酸ジメチルの製造装置において、前記改質器の燃焼輻射部より排出される燃焼排ガス中の二酸化炭素を回収する二酸化炭素回収装置と、回収した二酸化炭素の一部又は全部を前記原料炭化水素に混入してメタノールを合成に使用するための回収二酸化炭素の原料炭化水素への混入手段と、前記二酸化炭素の残りの全部又は一部を前記合成したメタノールに加えて炭酸ジメチルを合成するための回収二酸化炭素のメタノールへの混入手段とを具備することを特徴とする炭酸ジメチルの製造装置である。

【0011】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明は、従来スチームリフォーマ及びボイラーで排出されていた燃焼排ガス中の CO_2 に注目するとともに、従来独立した2系統でメタノール、炭酸ジメチルを製造していたことに注目してなされたものである。即ち、本発明では、 CO_2 を全て回収してその一部をスチームリフォーマへ戻すとともに炭酸ジメチル合

成用に利用することにより CO_2 の有効利用を図り、かつ炭酸ジメチルがメタノールをベースとして合成されることを利用して1系統で少なくともメタノール、炭酸ジメチルのいずれか1つの生産を行うものである。

【0012】

本発明においては、請求項2に記載のように、前記合成した合成ガスを部分酸化炉により部分酸化してから触媒上でメタノールを合成することが好ましい。こうした処理を行えば、回収する CO_2 量に対応して部分酸化炉に導入する酸素の量を削減することができる。

【0013】

本発明においては、請求項3に記載のように、前記メタノール合成、及び／又は前記炭酸ジメチル合成に用いる二酸化炭素を、前記改質器の反応管を加熱するための燃料輻射部より排出される燃焼排ガス中から回収した二酸化炭素、及び／又は前記合成ガスの合成に使用する水蒸気を製造するためのボイラーあるいは前記二酸化炭素を圧縮するための圧縮機用スチームタービンに用いるスチームを製造するためのボイラー、即ち系内にあるボイラーから排出される燃焼排ガスから回収した二酸化炭素とすることが好ましい。そうすることにより、系内の該ボイラーから排出される燃焼排ガス中の二酸化炭素を価値あるものとして系内で有効に使用することができ、しかも該二酸化炭素の大気中への放出量が大幅に低減されるため、地球温暖化防止上の観点から地球環境保全にも大きく寄与できる。

【0014】

本発明においては、請求項4に記載のように、前記メタノール合成、及び／又は前記炭酸ジメチル合成に用いられる二酸化炭素を、前記改質器の反応管を加熱するための排熱回収部より排出される燃焼排ガス中から回収した二酸化炭素、及び／又は系外から送入了れた二酸化炭素とすることが好ましい。これにより、二酸化炭素の有効利用を図ることができる。

【0015】

本発明においては、請求項5に記載のように、合成されたメタノールの一部が前記炭酸ジメチル合成に用いられ、一部はメタノールのまま残され、メタノールと炭酸ジメチルとが併産されることが好ましい。

【0016】

本発明においては、請求項6に記載のように、メタノールと炭酸ジメチルの生産比率を適宜変えて生産することができる。従って、メタノールのみを生産したり、あるいはメタノールと炭酸ジメチルの両方を生産する、というように需要に応じてメタノール、炭酸ジメチルの生産量を調整することができる。

【0017】

本発明に係る炭酸ジメチルの製造装置においては、請求項8に記載のように、系内のボイラーから排出される燃焼排ガスから二酸化炭素を回収する二酸化炭素回収装置と、前記ボイラーから排出される燃焼排ガスから回収した二酸化炭素を、前記メタノール合成、及び／又は前記炭酸ジメチル合成に用いるために供給する二酸化炭素供給手段を更に具備することが好ましい。

【0018】

上記炭酸ジメチルの製造装置においては、請求項9に記載のように、系外から二酸化炭素を受け入れて前記メタノール合成手段、及び／又は前記炭酸ジメチル合成手段へ供給する二酸化炭素供給手段を更に具備することが好ましい。

【0019】

上記炭酸ジメチルの製造装置においては、請求項10に記載のように、前記メタノール合成手段は、メタノールを系外へ送出する系外送出手段と、メタノールを前記炭酸ジメチル合成手段へ送出する系内送出手段とを具備することが好ましい。

【0020】

本発明によれば、以下のような利点を有する。

(1) 従来排出していた CO_2 を全て回収し、その一部をスチームリフォーマ11へ戻すとともに、残りの CO_2 をDMCの製造に利用するので、 CO_2 を有効に利用することができ、DMCに占める原料コストを削減できる。

(2) CO 、 CO_2 、 H_2 他オフガス中の H_2 をメタノール合成の原料として使用することができるので、オフガスを有効に利用することができる。

【0021】

(3) 従来のようにメタノールとDMCを別別の場所で2つのプラントで製造

するのではなく、1箇所で1つのプラントでメタノールとDMCの製造が可能となるので、DMCの製造に際してその原料となるメタノールを車等で輸送する必要がないとともに、メタノールを保管するためのタンク等が不要となる。従って、最少の配管でメタノール及びDMC製造のための装置を作ることができ、装置を簡略化することができる。

【0022】

(4) DMC合成の際に使用するメタノールの量を調整することにより、メタノール、DMCの生産量を需要に応じて適宜設定することができる。

(5) 酸素吹き部分酸化炉を用いれば、回収するCO₂量に対応して部分酸化炉に導入する酸素量を削減することができる。

【0023】

【実施例】

以下、本発明の実施例に係る炭酸ジメチルの製造方法について図面を参照して説明する。

(実施例1)

図1を参照する。本実施例1はスチームリフォーマ方式でDMCとメタノールを併産する例を示す。なお、図1中の各ライン等に記載された数値は、プラント内に導入される、あるいはプロセス内の各工程間で授受される炭素(C)数を示す。

【0024】

外部加熱方式のスチームリフォーマ(改質器)10は、例えば内部にニッケル系触媒が充填された水蒸気改質用反応管11と、この反応管11の周囲に配置された燃焼輻射部12と、対流部13とを備えている。この対流部13には、二酸化炭素(CO₂)回収装置14、煙突21が接続されている。なお、図中の符番22はバーナー(燃焼器)を示す。

【0025】

まず、スチームによりメタン等を含む天然ガスをスチームリフォーマ10で吸熱反応を起こさせることにより水蒸気改質させて、CO, CO₂, H₂からなる合成ガスとし、これを原料としてメタノール(MeOH)を合成する。このとき

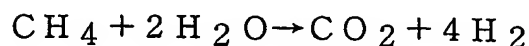
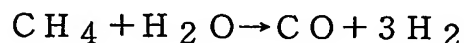
、スチームリフォーマ10及び図示しないボイラーの燃焼排ガスから大量のCO₂が排出されるが、ここで、全てのCO₂を回収し、その一部を第1のコンプレッサー15により配管16を通してスチームリフォーマ10に戻し、残りのCO₂を第2のコンプレッサー17により配管18を通してDMC合成に使用する。一方、合成したメタノール及び配管18を通して送られるCO₂により、炭酸ジメチルの製造に供する。

【0026】

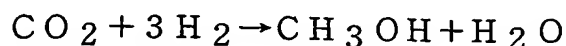
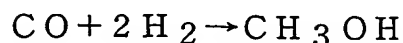
実施例1の場合、例えば炭素数300に相当する天然ガスを用いると、炭素数220に相当するCO、CO₂、H₂等を含む合成ガスからメタノール合成に使用する一方、炭素数100に相当する天然ガスがバーナー22で燃焼され、燃焼排ガスとなる。CO₂回収装置14で回収したCO₂のうち、炭素数20に相当するCO₂をスチームリフォーマ10に戻し、炭素数90に相当するCO₂をDMC合成に使用する。また、合成した炭素数210に相当するメタノールの内180をDMCの合成に使用し、30はメタノールそのもののとして得る。炭素数10に相当するCO₂は排ガスCO₂と合わせてトータル110に相当するCO₂を回収する。そして、炭素数180に相当するメタノールと前述した炭素数90に相当するCO₂をDMC合成に用い、その結果として炭素数90×3に相当するDMCと炭素数30に相当するメタノールを併産する。上記実施例1の場合のスチームリフォーミング反応（合成ガス製造反応）メタノール、DMC製造の際の反応式は下記の通りである。

【0027】

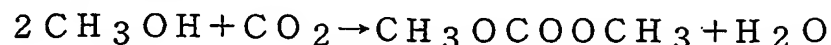
スチームリフォーミング反応



メタノール合成反応



DMC合成反応



上記実施例 1 に係る炭酸ジメチルの製造装置は、図 1 に示すように、水蒸気改質用反応管 11 と該反応管 11 の周囲に配置された燃焼輻射部 12 と対流部 13 とを備えたスチームリフォーム 10 を備え、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを触媒上で反応させてメタノールを合成するメタノール合成手段と、合成されたメタノールに二酸化炭素を加えて炭酸ジメチルを製造する炭酸ジメチル製造手段と、前記改質器 10 の対流部 13 に接続され、燃焼輻射部 12 より排出される燃焼排ガス中の二酸化炭素を回収する二酸化炭素回収装置 14 と、回収した二酸化炭素の一部又は全部を前記原料ガスに混入してメタノールを合成に使用するための回収二酸化炭素の原料ガスへの混入手段と、前記二酸化炭素の残りの全部又は一部を前記合成したメタノールに加えて炭酸ジメチルを合成するための回収二酸化炭素のメタノールへの混入手段とを具備した構成となっている。

【0028】

上記実施例 1 によれば、下記に述べる効果を有する。

(1) 従来排出していた CO_2 を全て回収し、その一部をスチームリフォーマ 11 へ戻すとともに、残りの CO_2 を DMC の製造に利用するので、 CO_2 を有効に利用することができ、DMC に占める原料コストを削減できる。

【0029】

(2) 従来のようにメタノールと DMC を別別の場所で 2 つのプラントで製造するのではなく、1 箇所で 1 つのプラントでメタノールと DMC の製造が可能となるので、DMC の製造に際してその原料となるメタノールを車等で輸送する必要がないとともに、メタノールを保管するためのタンク等が不要となる。従って、最少の配管でメタノール及び DMC 製造のための装置を作ることができ、装置を簡略化することができる。

【0030】

(3) DMC 合成の際に使用するメタノールの量を調整することにより、メタノール、DMC の生産量を需要に応じて適宜設定することができる。

【0031】

(実施例 2)

図2を参照する。本実施例2はスチームリフォーマと部分酸化方式によりDMCとメタノールを併産する例を示す。なお、図2中の各ライン等に記載された数値は、プラント内で授受されるの炭素(C)数を示す。また、図1と同部材は同符番を付して説明を省略する。

【0032】

図中の符番19は、図示しないメタノール合成用装置の上流側に配置された酸素吹き部分酸化炉を示す。まず、スチームによりメタン等の天然ガスをスチームリフォーマ10で吸熱反応を起こさせることにより水蒸気改質させた後、前記スチームと O_2 を用いて部分酸化炉19で部分酸化を得た合成ガスを原料として、メタノール($MeOH$)を合成する。このとき、スチームリフォーマ10及び図示しないボイラーの燃焼排ガスから大量の CO_2 が排出されるが、ここで、全ての CO_2 を回収し、その一部を第1のコンプレッサー15により配管16を通してスチームリフォーマ10に戻し、残りの CO_2 を第2のコンプレッサー17により配管18を通してDMC合成に使用する。また、合成したメタノール及び配管18を通して送られる CO_2 により、炭酸ジメチルを製造する。

【0033】

実施例2の場合、例えば炭素数300に相当する天然ガスを用いると、部分酸化炉19を経た炭素数220に相当する合成ガスから H_2 をメタノール合成に使用するとともに、炭素数90に相当する天然ガスがバーナー22で燃焼され燃焼排ガスとなる。 CO_2 回収装置14で回収した CO_2 のうち、炭素数10に相当する CO_2 をスチームリフォーマ10に戻し、炭素数90に相当する CO_2 をDMC合成に使用する。また、合成したメタノールのうち、炭素数210に相当するメタノールをDMCの合成とメタノールそのものの回収のために使用し、炭素数10に相当する CO_2 を回収のために使用する。そして、炭素数180に相当するメタノールと前述した炭素数90に相当する CO_2 をDMC合成に用い、その結果として炭素数 90×3 に相当するDMCと炭素数30に相当するメタノールを併産する。

【0034】

上記実施例2によれば、上記実施例1による効果(1)、(2)、(3)の他

、次の効果を有する。即ち、部分酸化炉 19 により部分酸化を行うので、後述する表 1 に示すように、部分酸化必要酸素量を従来法 2 における酸素量を 100 とした場合に比べ 90 と減少できる。従って、部分酸化炉 19 に導入する酸素量を削減することができる。

【0035】

(実施例 3)

図 3 を参照する。本実施例 1 はスチームリフォーマ方式で DMC のみを生産する例を示す。なお、図 3 中の各ライン等に記載された数値は、プラント内の各工程で授受される炭素 (C) 数を示す。また、図 1 と同部材は同符番を付して説明を省略する。

【0036】

まず、スチームによりメタン等を含む天然ガスをスチームリフォーマ 10 で吸熱反応を起こさせることにより水蒸気改質させて合成ガスとし、これを原料としたメタノール (MeOH) を合成する。このとき、スチームリフォーマ 10 及び図示しないボイラーの燃焼排ガスから大量の CO_2 が排出されるが、ここで、全ての CO_2 を回収し、その一部を第 1 のコンプレッサー 15 により配管 16 を通してスチームリフォーマ 11 に戻し、残りの CO_2 を第 2 のコンプレッサー 17 により配管 18 を通して DMC 合成に使用する。一方、合成した全てのメタノールと、配管 18 を通して送られる CO_2 及び配管 20 を通して外部から入手した CO_2 より、DMC を製造する。

【0037】

実施例 3 の場合、例えば炭素数 300 に相当する天然ガスを用いると、炭素数 220 に相当する CO 、 CO_2 、 H_2 を含む合成ガスをメタノール合成に使用するとともに、炭素数 100 に相当する天然ガスがバーナー 22 で燃焼され燃焼排ガスとなる。 CO_2 回集装置 14 で回収した CO_2 のうち、炭素数 20 に相当する CO_2 をスチームリフォーマ 10 に戻し、炭素数 90 に相当する CO_2 を DMC 合成に使用する。また、合成したメタノールのうち、炭素数 210 に相当するメタノールと前述した炭素数 90 に相当する CO_2 と炭素数 15 に相当する外部からの CO_2 を DMC 合成に用い、その結果として炭素数 105×3 に相当する

DMCを生産する。

【0038】

上記実施例3によれば、実施例1に記載された効果(1)、(2)の他、他のプラント等で排出される余剰のCO₂を受け入れて有効に利用することができるという効果を有する。

【0039】

(実施例4)

図4を参照する。本実施例4はスチームリフォーマと部分酸化方式でDMCのみを生産する例を示す。なお、図4中の各ライン等に記載された数値は、プラントの炭素(C)数を示す。また、図1と同部材は同符番を付して説明を省略する。

【0040】

まず、スチームによりメタン等を含む天然ガスをスチームリフォーマ10で吸熱反応を起こさせることにより水蒸気改質させた後、前記スチームとO₂を用いて部分酸化炉19で部分酸化を経て合成ガスとし、これを原料としてメタノール(MeOH)を合成する。このとき、スチームリフォーマ10及び図示しないボイラーの燃焼排ガスから大量のCO₂が排出されるが、ここで、全てのCO₂を回収し、その一部を第1のコンプレッサー15により配管16を通してスチームリフォーマ10に戻し、CO₂の残りを第2のコンプレッサー17により配管18を通してDMC合成に使用する。また、合成したメタノール及び配管18を通して送られるCO₂により、DMCを製造する。

【0041】

実施例4の場合、例えば炭素数300に相当する天然ガスを用いると、部分酸化炉19を経た炭素数220に相当する合成ガスからH₂をメタノール合成に使用するとともに、炭素数90に相当する燃焼排ガスからCO₂を回収する。そして、回収したCO₂のうち、炭素数10に相当するCO₂をスチームリフォーマ10に戻し、炭素数90に相当するCO₂をDMC合成に使用する。合成したメタノールのうち、炭素数210に相当するメタノールと前述した炭素数90に相当するCO₂を及び外部からのCO₂をDMC合成に用い、その結果として炭素

数 105×3 に相当する DMC を生産する。

【0042】

上記実施例 4 によれば、実施例 1 に記載された効果 (1)、(2) の他、他のプラント等で排出される余剰の CO_2 を受け入れて有効に利用することができるという効果を有する。また、部分酸化炉 19 により部分酸化を行うので、後述する表 1 に示すように部分酸化必要酸素量を従来法の 100 と比べて 90 と減少できる。従って、部分酸化炉 19 に導入する酸素量を削減することができる。

【0043】

下記表 1 は、従来法 (1)、(2) 及び実施例 1～4 における排出 CO_2 量、 CO_2/DMC (モル比) と部分酸化必要酸素量を列挙したものである。なお、表 1 において、 CO_2/DMC (モル比) は、製品 DMC 1 モル当たりの排出 CO_2 量を示す。

【0044】

【表 1】

(表 1)

		排出CO ₂ 量, CO ₂ /DMC (モル比)	部分酸化 必要酸素量
従来法 1	スチームリフォー ーマ(DMCの製 造)	1. 16	—
従来法 2	スチームリフォー ーマ(DMCの製 造)	1. 00	100
実施例 1	スチームリフォー ーマ+部分酸化 (メタノール, D MCの製造)	0	—
実施例 2	スチームリフォー ーマ+部分酸化 (メタノール, D MCの製造)	0	90
実施例 3	スチームリフォー ーマ(DMCの製 造)	-0. 14	—
実施例 4	スチームリフォー ーマ+部分酸化 (DMCの製造)	-0. 14	90

【0045】

表 1 に示すように、次のことが明らかになった。

(1) CO₂/DMC (モル比) は、従来法 1 の場合は $CO_2/DMC = 110/95 \div 1.16$ 、従来法 2 の場合は $CO_2/DMC = 100/100 = 1.00$ であるのに対し、実施例 3 及び実施例 4 の場合は $CO_2/DMC = -15/105 \div -0.14$ (CO₂ は外部からの導入なので、「-」となる。)。

【0046】

(1) 実施例 2 及び実施例 4 の場合、従来法 2 と比べ、部分酸化必要酸素量を減少することができる。即ち、CO₂ を回収しない従来法 2 における必要酸素量を 100 とした場合、実施例 2 及び実施例 4 では、燃焼排ガスから回収した CO₂ から炭素数 10 に相当する CO₂ をスチームリフォーマに戻す分、酸素量を 9

0 と削減できる。

【0047】

【発明の効果】

以上詳記したように本発明によれば、スチームリフォーマ及びボイラーの燃焼排気ガス中から二酸化炭素を回収し、その一部をスチームリフォーマの原料として用いてメタノール合成に供するとともに、他の二酸化炭素を生成メタノールの一部と反応させて炭酸ジメチルの合成を行うことにより、従来排出していたCO₂をスチームリフォーマに戻すとともにDMCの製造に有効に利用するとともに、メタノール及びDMC製造のための装置を簡略化しえる炭酸ジメチルの製造方法及び製造装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1に係るスチームリフォーマ方式の炭酸ジメチルの製造方法の説明図。

【図2】 本発明の実施例2に係るスチームリフォーマ＋部分酸化方式の炭酸ジメチルの製造方法の説明図。

【図3】 本発明の実施例3に係るスチームリフォーマ方式の炭酸ジメチルの製造方法の説明図。

【図4】 本発明の実施例4に係るスチームリフォーマ＋部分酸化方式の炭酸ジメチルの製造方法の説明図。

【図5】 従来に係るスチームリフォーマ方式の炭酸ジメチルの製造方法の説明図。

【図6】 従来に係るスチームリフォーマ＋部分酸化方式の炭酸ジメチルの製造方法の説明図。

【符号の説明】

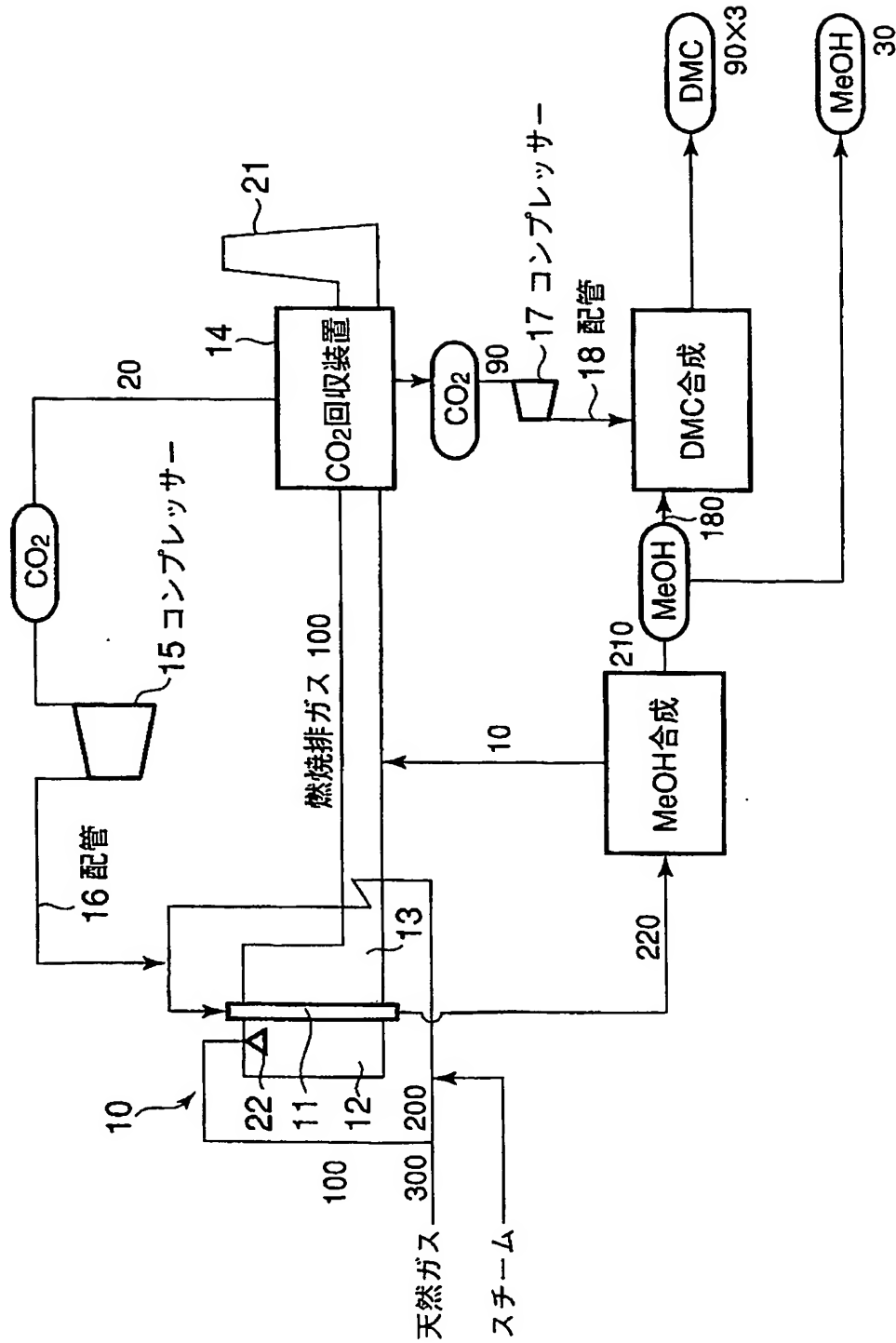
10…スチームリフォーマ、	11…反応管、	12…燃焼輻射部、
13…対流部、	14…CO ₂ 回収装置、	
15, 17…コンプレッサー、	16, 18, 20…配管、	
19…部分酸化炉、	21…煙突、	22…バーナー。

【書類名】

図面

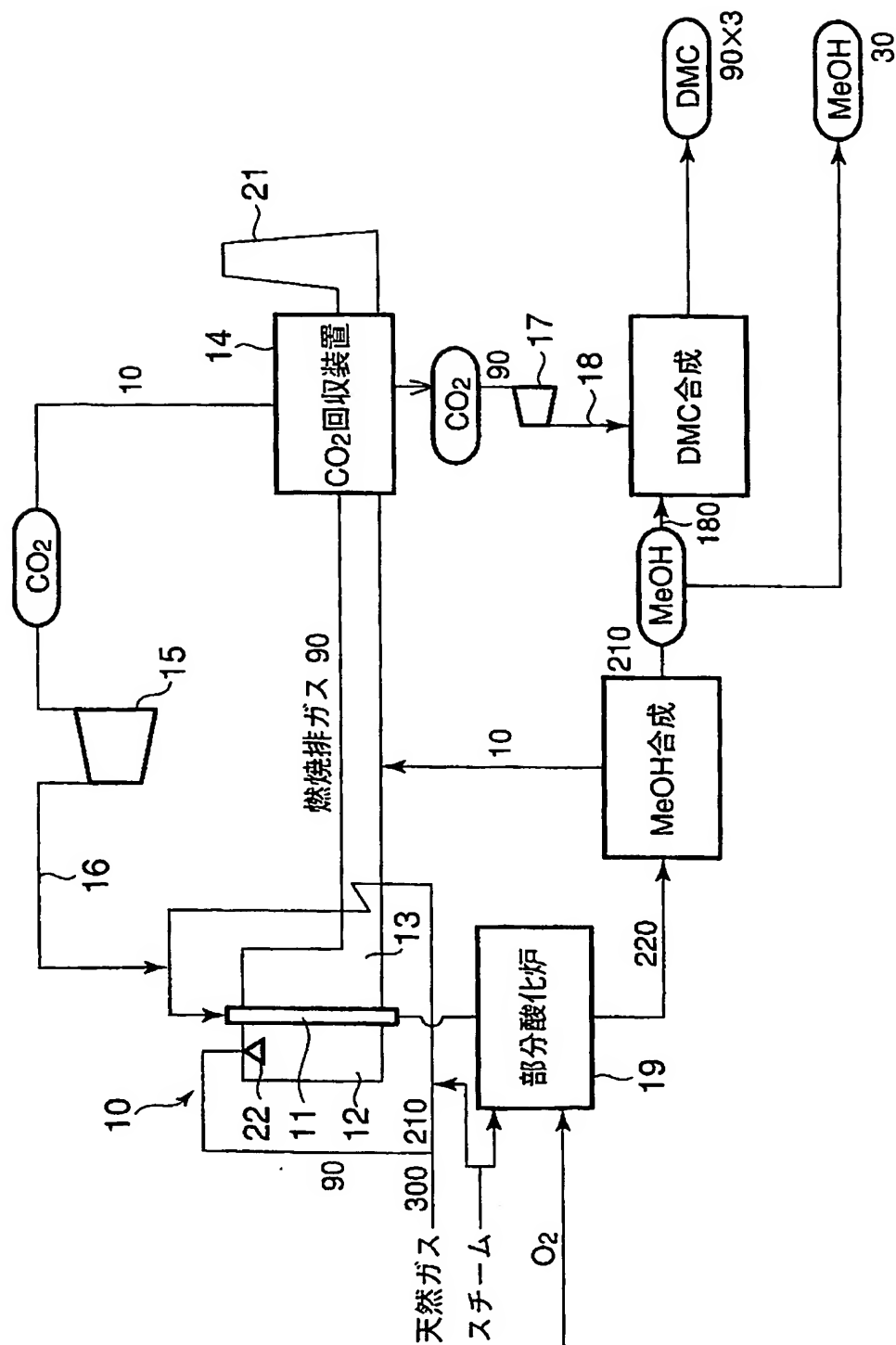
【図 1】

実施例 1 (スチームリフォーマ方式、メタノール併産)

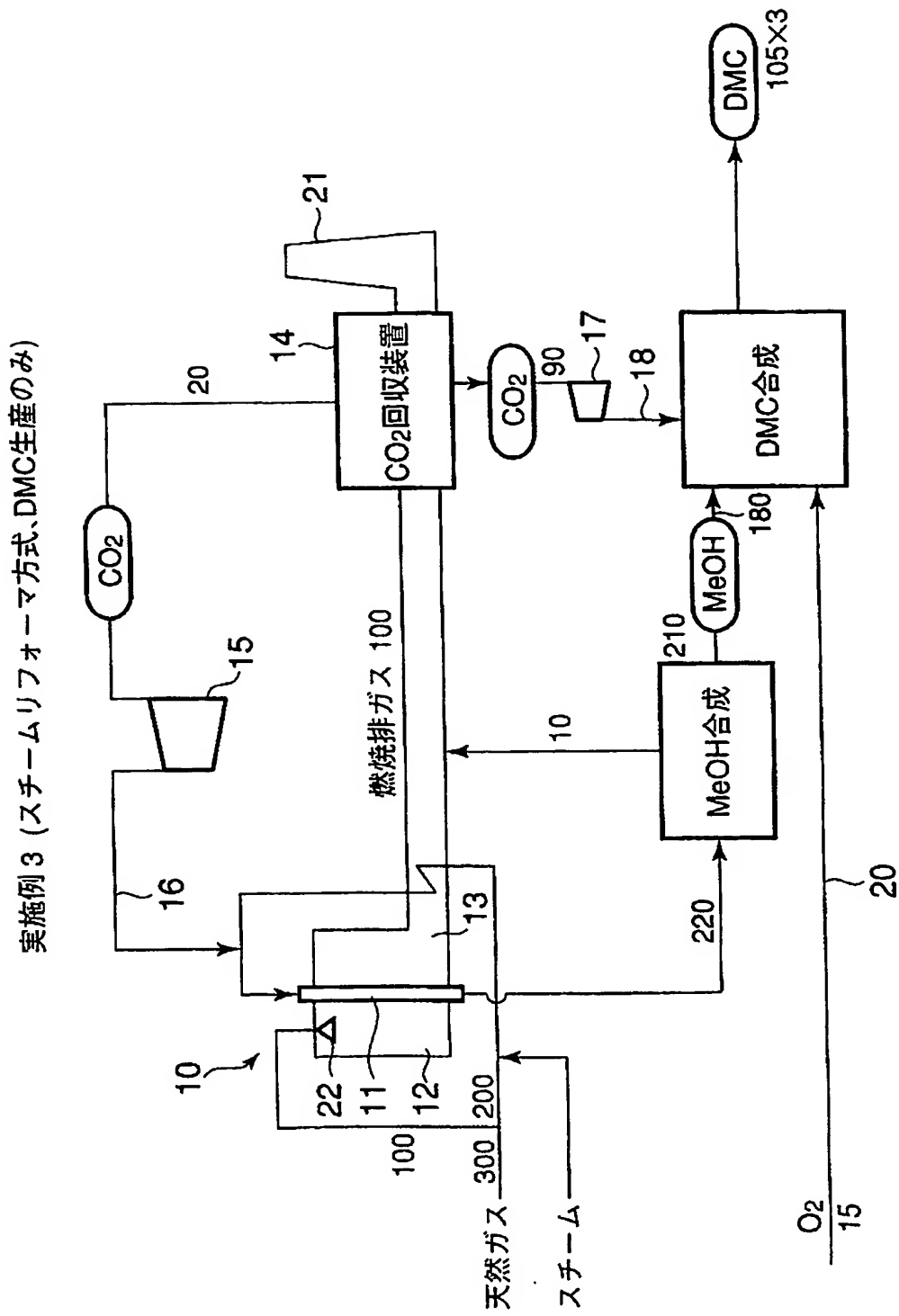


【図 2】

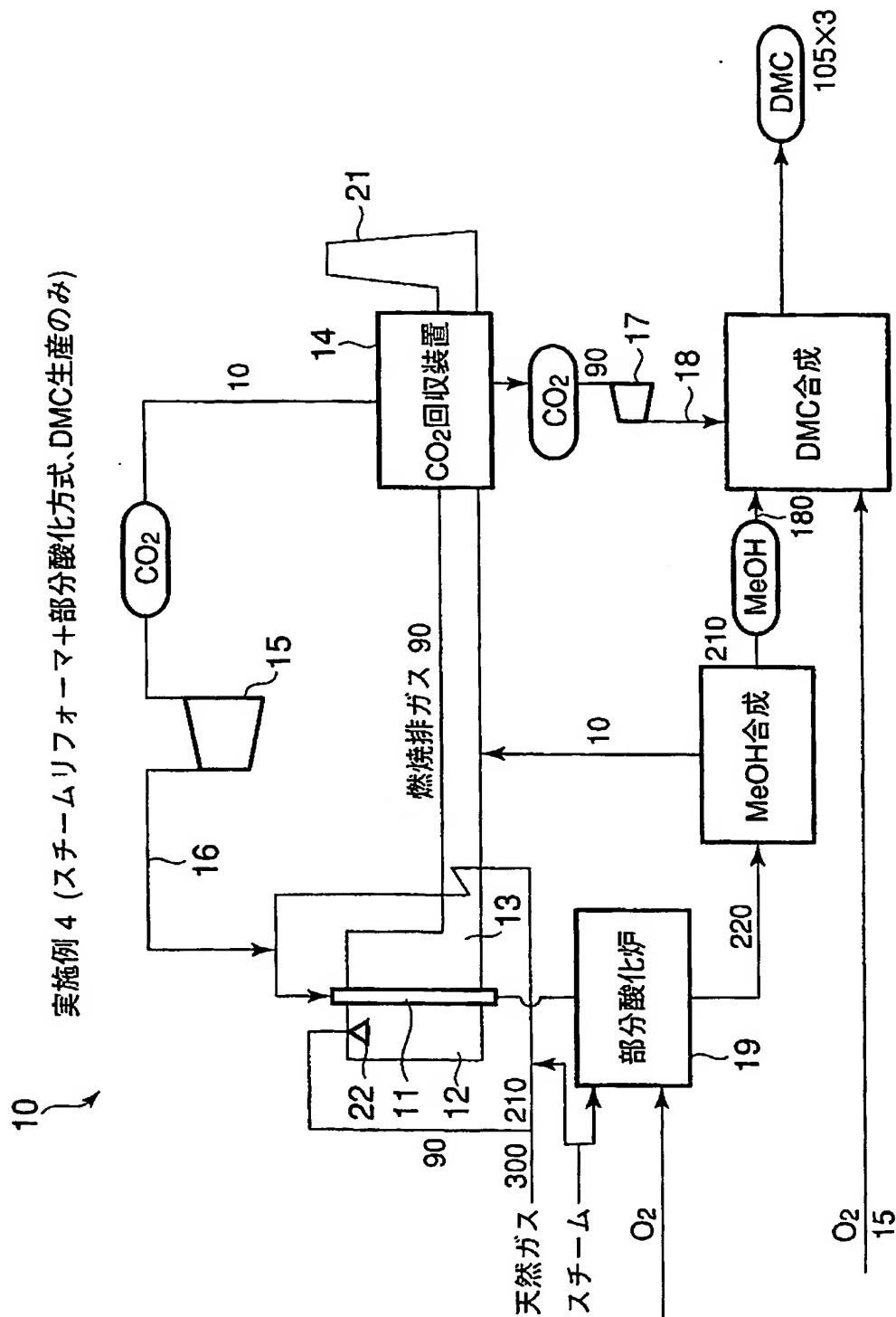
実施例 2 (スチームリフォーマ+部分酸化方式、メタノール併産)



【図 3】

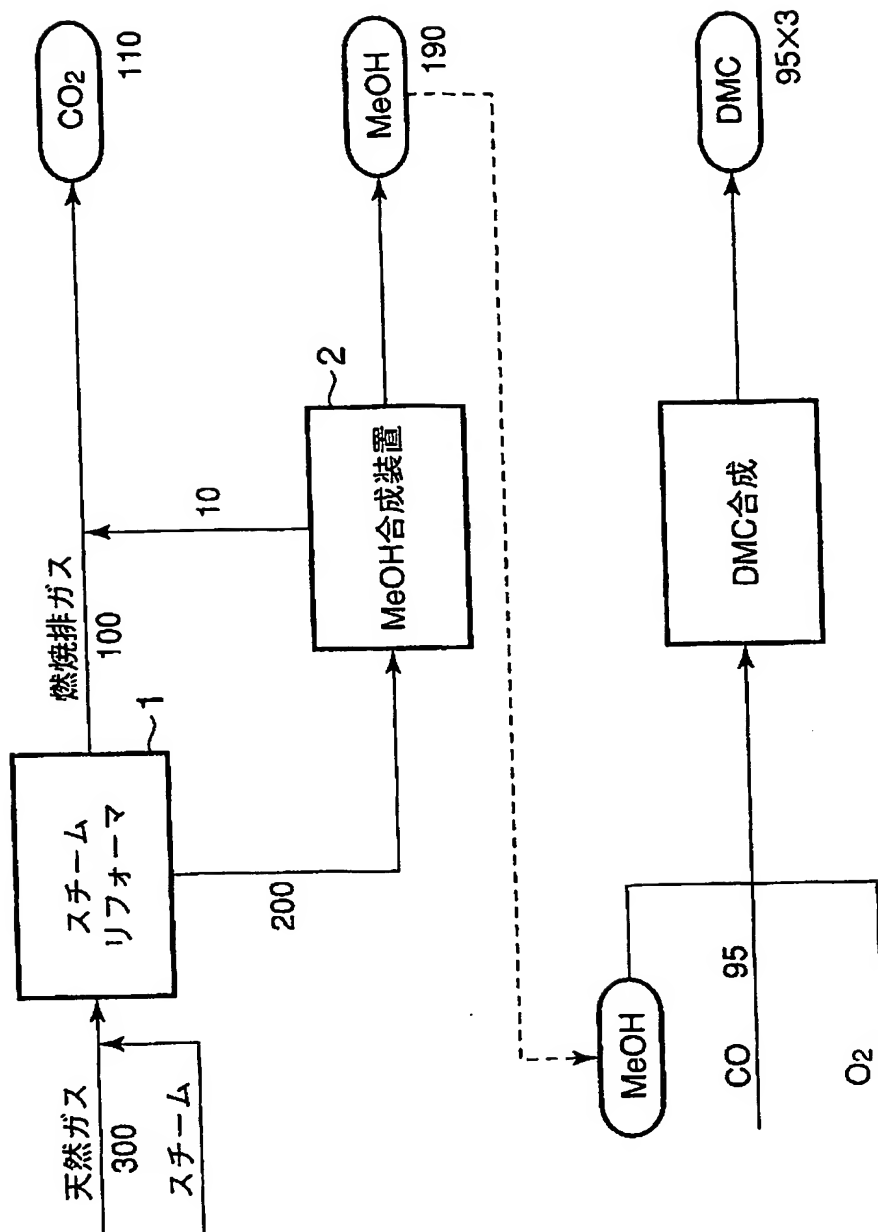


【図4】



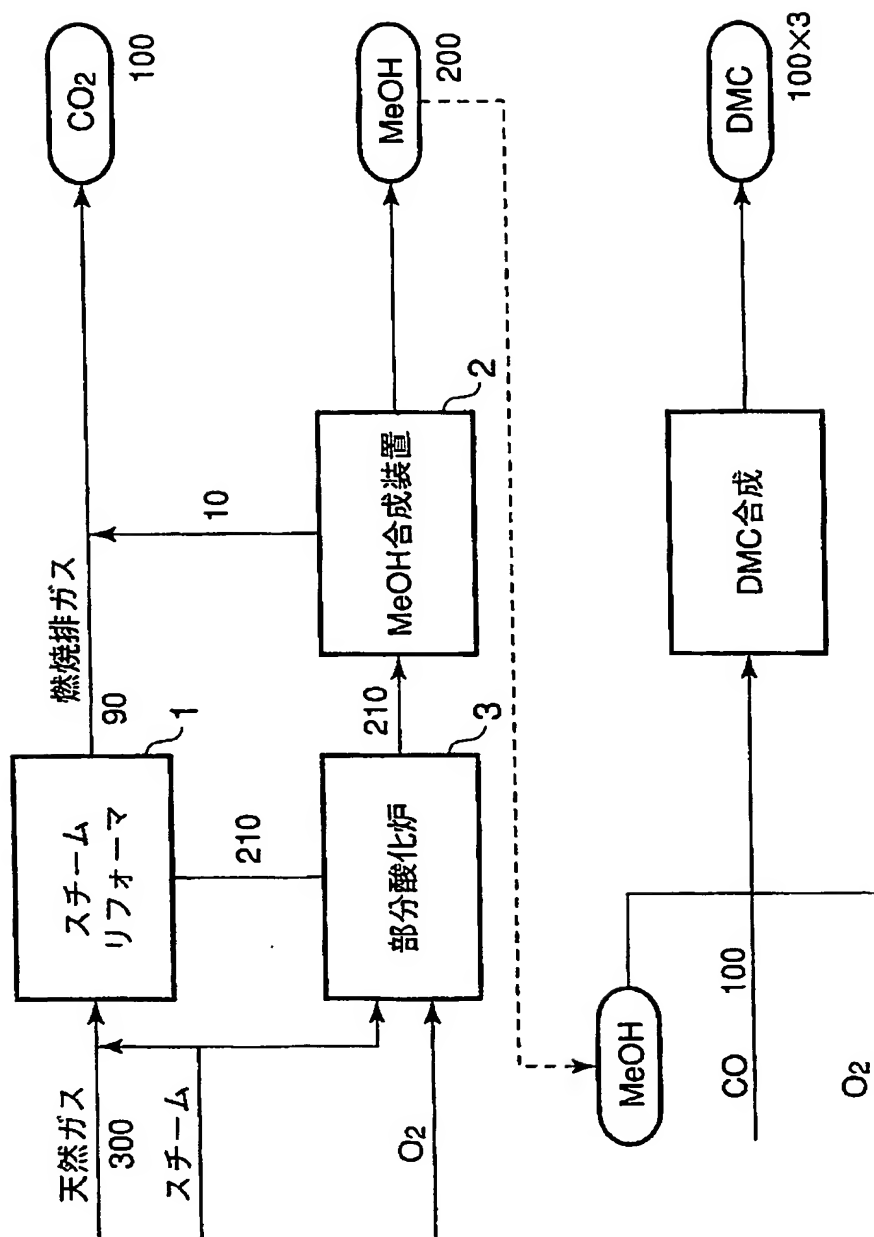
【図5】

従来法1 (スチームリフォーマ方式)



【図 6】

従来法 2 (スチームリフォーマ+部分酸化方式)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、従来排出していた CO_2 をスチームリフォーマに戻すとともにDMCの製造に有効に利用するとともに、メタノール及びDMC製造のための装置を簡略化することを課題とする。

【解決手段】 スチームリフォーマ10及びボイラーの燃焼排気ガス中から二酸化炭素を回収し、その一部をスチームリフォーマ10の原料として用いてメタノール合成に供するとともに、他の二酸化炭素を生成メタノールの一部と反応させて炭酸ジメチルの合成を行うことを特徴とする炭酸ジメチルの製造方法。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 1 1 4 6 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 2 0 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 0 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号
氏 名 三菱重工業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 6 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号
氏 名 三菱重工業株式会社